

BEST AVAILABLE COPY**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 2000-331886

(43)Date of publication of application : 30.11.2000

(51)Int.Cl.

H01G 9/035

(21)Application number : 2000-075129 (71)Applicant : NIPPON CHEMICON CORP

(22)Date of filing : 17.03.2000 (72)Inventor : SUGIYAMA TAKAYUKI
TAMAMITSU KENJI
OZAWA TADASHI
ITO HIDEHIKO

(30)Priority

Priority number : 11072202 Priority date : 17.03.1999 Priority country : JP

(54) ELECTROLYTE SOLUTION FOR ELECTROLYTIC CAPACITOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a high conductivity and make the high temp. life characteristic good by using a solvent contg. water as a main component and adding a chelating agent.

SOLUTION: An electrolyte soln.-impregnated capacitor element is set in a closed bottom cylindrical Al armor case, a butyl rubber seal is inserted in the opening end of this case, and the end of the armor case is formed by drawing to seal an electrolytic capacitor. A chelating agent is added to a solvent contg. water as a main component in the electrolyte soln. used here, thereby raising the water content up to 100 wt.% in the solvent to obtain a high conductivity of the electrolyte. This also prevents the capacitor case from bulging or opening valve. The electrolyte soln. uses a solvent contg. water as a main component and hence no trouble such as fire happens in the event of capacitor failures because of using a high voltage out of rating, etc.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other

than the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-331886

(P2000-331886A)

(43) 公開日 平成12年11月30日 (2000.11.30)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	データベース*(参考)
H 0 1 G 9/035		H 0 1 G 9/02	3 1 1

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2000-75129(P2000-75129)
 (22) 出願日 平成12年3月17日(2000.3.17)
 (31) 優先権主張番号 特願平11-72202
 (32) 優先日 平成11年3月17日(1999.3.17)
 (33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000228578
 日本ケミコン株式会社
 東京都青梅市東青梅1丁目167番地の1
 (72) 発明者 杉山 孝之
 東京都青梅市東青梅1丁目167番地の1
 日本ケミコン株式会社内
 (72) 発明者 玉光 賢次
 東京都青梅市東青梅1丁目167番地の1
 日本ケミコン株式会社内
 (72) 発明者 小澤 正
 東京都青梅市東青梅1丁目167番地の1
 日本ケミコン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電解コンデンサ用電解液

(57) 【要約】

【課題】 高電導度を有し、高温寿命特性も良好な電解液を提供する。

【解決手段】 水を主成分とする溶媒に、キレート化剤を添加したので、これを用いた電解コンデンサは、低インピーダンス及び良好な高温寿命特性を實現することができる。

(2)

特開2000-331886

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水を主成分とする溶媒を用い、キレート化剤を添加した電解コンデンサ用電解液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は電解コンデンサ用電解液に関する。

【0002】

【従来の技術】電解コンデンサは一般的には以下のような構成を取っている。すなわち、帯状に形成された高純度のアルミニウム箔を化学的あるいは電気化学的にエッチングを行って並面処理するとともに、並面処理したアルミニウム箔を水酸アンモニウム水溶液等の化成液中にて化成処理することによりアルミニウム箔の表面に酸化皮膜層を形成させた陽極箔と、同じく高純度のアルミニウム箔を並面処理した陰極箔をセパレータを介して巻回してコンデンサ素子が形成される。そしてこのコンデンサ素子には駆動用の電解液が含浸され、金属製の有底筒状の外装ケースに収納される。さらに外装ケースの開口端部は弾性ゴムよりなる封口体が収納され、さらに外装ケースの開口端部を絞り加工により封口を行い、電解コンデンサを構成する。

【0003】そして、小型、低圧用の電解コンデンサの、コンデンサ素子に含浸される電解液としては、従来より、エチレングリコールを主溶媒とし、アジピン酸、安息香酸などのアンモニウム塩を溶質とするもの、または、γ-ブチロラクトンを主溶媒とし、フタル酸、マレイン酸などの四級化環状アミノニウム塩を溶質とするもの等が知られている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】このような電解コンデンサの用途として、スイッチング電源の出力平滑回路などの電子機器がある。このような用途においては、低インピーダンス特性が要求されるが、電子機器の小型化が進むにつれて、電解コンデンサへの、この要求がさらに高いものとなってきている。そして、この要求には、従来の電解液では対応することができず、さらに高電導度を有する電解液がのぞまれていた。

【0005】そこで、本発明は、この問題点を改善するもので、低インピーダンス電解コンデンサを実現することができる高電導度を有し、かつ、高温寿命特性の良好な電解液を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決しようとする手段】本発明の電解コンデンサ用電解液は、水を主成分とする溶媒を用い、キレート化剤を添加したことを特徴とする。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明の電解液は、水を主成分とする溶媒を用いるものであり、含有率は溶媒中、35～100wt%であり、好ましくは、55～100wt%

である。この範囲未満では、電導度が低下する。

【0008】また、副溶媒として、プロトン性極性溶媒、非プロトン性溶媒、及びこれらの混合物を用いることができる。プロトン性極性溶媒としては、一価アルコール（メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、シクロペンタノール、ベンジルアルコール、等）、多価アルコール及びオキシアルコール化合物類（エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、1,3-ブタンジオール、メトキシプロピレングリコール等）などがあげられる。非プロトン性溶媒としては、アミド系（N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-エチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホリックアミド等）、ラクトン類、環状アミド類、カーボネート類（γ-ブチロラクトン、N-メチル-2-ピロリドン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等）、ニトリル類（アセトニトリル）オキシド類（ジメチルスルホキシド等）などが代表としてあげられる。

【0009】そして、添加剤として用いられるキレート化剤としては、以下のものが挙げられる。すなわち、クエン酸、酒石酸、グルコン酸、リンゴ酸、乳酸、グリコール酸、α-ヒドロキシ酪酸、ヒドロキシマロン酸、α-メチルリンゴ酸、ジヒドロキシ酒石酸等のα-ヒドロキシカルボン酸類、γ-レゾルシル酸、β-レゾルシル酸、トリヒドロキシ安息香酸、ヒドロキシフタル酸、ジヒドロキシフタル酸、フェノールトリカルボン酸、アウリントリカルボン酸、エリオクロムシアニンR等の芳香族ヒドロキシカルボン酸類、スルホサリチル酸等のスルホカルボン酸類、タンニン酸等のタンニン類、ジシアミド等のグアニジン類、ガラクトース、グルコース等の糖類、リグノスルホン酸塩等のリグニン類、そして、エチレンジアミン四酢酸（EDTA）、ニトリロ三酢酸（NTA）、グリコールエーテルジアミン四酢酸（GEDTA）、ジエチレントリアミン五酢酸（DTPA）、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸（HEDTA）、トリエチレントトラミン六酢酸（TTHA）等のアミノポリカルボン酸類またはこれらの塩である。そして、これらの塩としては、アンモニウム塩、アルミニウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩等を用いることができる。これらのうちで好ましいのは、アルミニウムとキレート形成しやすい、クエン酸、酒石酸、グルコン酸、アウリントリカルボン酸、γ-レゾルシル酸、EDTA、GEDTA、DTPA、HEDTAまたはこれらの塩であり、さらに好ましいのは、クエン酸、酒石酸、グルコン酸、γ-レゾルシル酸及びアウリントリカルボン酸、EDTA、DTPAまたはこれらの塩である。

【0010】そして、これらのキレート化剤の添加量は、0.01～3.0wt%、好ましくは、0.1～

(3)

特開2000-331886

3

2. 0wt%である。この範囲外では、効果は低減する。

【0011】また、本発明に用いる電解液の溶質としては、アジピン酸、ギ酸、安息香酸などのカルボン酸のアンモニウム塩、4級アンモニウム塩、またはアミン塩を用いることができる。第4級アンモニウム塩を構成する第4級アンモニウムとしてはテトラアルキルアンモニウム（テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラプロピルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム、メチルトリエチルアンモニウム、ジメチルジエチルアンモニウム等）、ピリジウム（1-メチルピリジウム、1-エチルピリジウム、1,3-ジエチルピリジウム等）が挙げられる。また、アミン塩を構成するアミンとしては、一級アミン（メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、エチレンジアミン、モノエタノールアミン等）、二級アミン（ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、エチルメチルアミン、ジフェニルアミン、ジエタノールアミン等）、三級アミン（トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、1,8-ジアザビシクロ〔5,4,0〕ウンデセン-7、トリエタノールアミン等）があげられる。

【0012】また、四級化環状アミノニウムイオンをカチオン成分とする塩を用いることができる。この塩のアニオン成分となる酸としては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、マレイン酸、安息香酸、トルイル酸、エナント酸、マロン酸等を挙げることができる。

【0013】また、カチオン成分となる四級化環状アミノニウムイオンは、N, N, N'-置換アミジン基をもつ環状化合物を四級化したカチオンであり、N, N, N'-置換アミジン基をもつ環状化合物としては、以下の化合物が挙げられる。イミダゾール単環化合物（1-メチルイミダゾール、1-フェニルイミダゾール、1,2-ジメチルイミダゾール、1-エチル-2-メチルイミダゾール、1,2-ジメチルイミダゾール、1-エチル-2-メチルイミダゾール、1,2-ジメチルイミダゾール、1,2,4-トリメチルイミダゾール等のイミダゾール同族体）、1-メチル-2-オキシメチルイミダゾール、1-メチル-2-オキシエチルイミダゾール等のオキシアルキル誘導体、1-メチル-4(5)-ニトロイミダゾール等のニトロ誘導体、1,2-ジメチル-5(4)-アミノイミダゾール等のアミノ誘導体等）、ベンゾイミダゾール化合物（1-メチルベンゾイミダゾール、1-メチル-2-ベンゾイミダゾール、1-メチル-5(6)-ニトロベンゾイミダゾール等）、2-イミダゾリン環を有する化合物（1-メチルイミダゾリン、1,2-ジメチルイミダゾリン、1,2,4-トリメチルイミダゾリン、1-メチル-2-フェニルイミダゾリン、1-エチル-2-メチルイミダゾリン、1,4-ジメチル-2-エチルイミダゾリン、1-メチ

4

ル-2-エトキシメチルイミダゾリン等）、テトラヒドロピリミジン環を有する化合物（1-メチル-1,4,5,6-テトラヒドロピリミジン、1,2-ジメチル-1,4,5,6-テトラヒドロピリミジン、1,5-ジアザビシクロ〔4,3,0〕ノネン-5等）等である。

【0014】さらに、本発明の電解コンデンサ用電解液に、ほう酸、マンニット、ノニオン性界面活性剤、コロイダルシリカ等を添加することによって、耐電圧の向上をはかることができる。

【0015】以上の本発明の電解液を用いることによって、インピーダンス特性、さらには、高温寿命特性が良好な電解コンデンサを得ることができる。

【0016】一般に、溶媒中の水の含有率を高めていくと、水素ガスの発生によって、コンデンサ内の圧力が高くなり、ケースにフクレが生じるという状況になる。特に、105℃以上の高温寿命試験においては、溶媒中の水の含有率が15wt%を越えると、ガスが大量に発生して、コンデンサ内の圧力が増加し、安全弁の開弁にいたるという状況になり、使用に耐えることができなかった。すなわち、陰極箱が電解液に高温下で接触した状態が続くことになるが、多量の水の存在下では、この水がアルミニウム箔上に形成された緻密な酸化皮膜を通して、アルミニウム箔に達し、アルミニウムと反応して水酸化アルミニウムを形成する。そして、この際に、水素ガスが発生する。さらに、105℃以上の高温下においてはこの反応が急激に進行して、ガス発生が大量となり、従来よりガス発生抑制剤として用いられていたニトロ化合物、リン化合物ではこのガス発生を抑制することができず、コンデンサ内部の内圧の上昇と共に、コンデンサの開弁にいたってしまう。

【0017】しかしながら、本発明においては、電解液中にキレート化剤を添加しているので、水の含有率を15wt%以上としても、以上のような状況が抑制されて、105℃以上の高温試験に耐えうる電解コンデンサを得ることができる。さらに、水の含有率を溶媒中100wt%にまで高めることが可能であり、水を主成分とした電解液を得ることができるので、電解液の電導度を高めることができ、低インピーダンス特性を有する電解コンデンサを得ることができる。

【0018】さらに、従来の、水を含有する電解液を用いた電解コンデンサにおいては、高温放置試験後の漏れ電流が上昇していたが、本発明の電解液を用いた電解コンデンサにおいては、この漏れ電流の上昇は小さく、また、高温試験後のtanδの変化も従来よりも小さく、高温寿命特性が向上する。

【0019】以上のように、水を主体とする溶媒にキレート化剤を添加することによって、水の含有率を溶媒中100wt%にまで高めることができるので、電解液の高電導度を得ることができ、さらには、コンデンサのケースのフクレや開弁を防止し、また、高温試験後のtan

(4)

特開2000-331886

5

5

nと、漏れ電流特性が向上する。このように、本発明の水を主体とする溶媒とキレート化剤の相乗作用により、従来にはない、インピーダンス特性及び高温寿命特性を有する電解コンデンサを実現することができる。

【0020】また、本発明の電解液は、水を主成分とした溶媒を用いているので、高電圧使用などの規格外の使用によってコンデンサが故障した際にも、発火が発生するなどの問題点がない。また、溶媒以外の成分は、カルボン酸、キレート化剤であり、電解液を構成する成分は安全性も高い、このように、耐燃性も良好である。

【0021】

【実施例】次にこの発明について実施例を示し、詳細に説明する。コンデンサ素子は陽極箔と、陰極箔をセパレータを介して巻回して形成する。陽極電極箔は、純度99.9%のアルミニウム箔を酸性溶液中で化学的あるいは電気化学的にエッチングして拉面処理した後、アジピン酸アンモニウムの水溶液中で化成処理を行い、その表面に陽極酸化皮膜層を形成したものを用いる。陰極箔として、純度99.9%のアルミニウム箔をエッチングし*

*て拉面処理した箔を用いた。

【0022】上記のように構成したコンデンサ素子に、電解コンデンサの駆動用の電解液を含浸する。この電解液を含浸したコンデンサ素子を、有底筒状のアルミニウムよりなる外装ケースに収納し、外装ケースの開口端部に、ブチルゴム製の封口体を挿入し、さらに外装ケースの端部を絞り加工することにより電解コンデンサの封口を行う。

【0023】ここで用いる電解液の組成と、その特性を表1に示す。

【0024】以上のように構成した電解コンデンサの高温寿命試験を行った。電解コンデンサの定格は、50WV-1000μFである。試験条件は、105℃、定格電圧負荷、1000時間及び、105℃、放置、1000時間である。それぞれの結果を表2）、（表3）に示す。

【0025】

【表1】

	水	EG	AAd	ACTR	AGLC	ATTR	BDIA	DTPA	比抵抗 (Ωcm)
実施例1	30 (35)	56	13	1	-	-	-	-	88
実施例2	47 (55)	39	13	1	-	-	-	-	39
実施例3	52 (59)	34	13	1	-	-	-	-	30
実施例4	52 (59)	34	13	-	1	-	-	-	31
実施例5	52 (59)	34	13	-	-	1	-	-	31
実施例6	52 (60)	34	13	-	-	-	1	-	31
実施例7	52 (60)	34	13	-	-	-	-	1	30
実施例8	65 (75)	31	13	1	-	-	-	-	22
実施例9	86 (100)	-	13	1	-	-	-	-	15
従来例	9 (10)	77	14	-	-	-	-	-	172
比較例	13 (15)	73	14	-	-	-	-	-	129

（注）EG：エチレングリコール

AAd：アジピン酸アンモニウム

ACTR：クエン酸アンモニウム

AGLC：グルコン酸アンモニウム

ATTR：酒石酸アンモニウム

BDIA：エチレンジアミン四酢酸

DTPA：ジエチレントリアミン五酢酸

59 水の欄の（ ）の数字は、溶媒中の水の含有率

(5)

特開2000-331886

7

8

【0026】

* * 【表2】

	初期特性			105℃-1000時間負荷		
	Cap	tanδ	LC	ΔCap	tanδ	LC
実施例1	1028	0.039	12.8	-4.5	0.045	11.0
実施例2	1036	0.025	13.4	-5.1	0.028	10.9
実施例3	1032	0.024	13.4	-4.6	0.028	12.6
実施例4	1054	0.024	13.9	-4.9	0.028	12.1
実施例5	1029	0.025	12.8	-4.7	0.029	11.8
実施例6	1033	0.025	12.5	-4.6	0.027	10.9
実施例7	1033	0.025	13.1	-4.4	0.028	10.2
実施例8	1035	0.024	13.6	-4.8	0.026	12.3
実施例9	1030	0.021	13.2	-4.3	0.027	11.6
従来例	1020	0.065	13.6	-4.2	0.064	10.9
比較例	1025	0.044	13.2	関与		

(注) Cap: 静電容量 (μF)、tanδ: 誘電損失 30 (%)
 の正接、

LC: 漏れ電流 (μA)、ΔCap: 静電容量変化率

【0027】

【表3】

(6)

特開2000-331886

9

10

	初期特性			105℃-1000時間経過後		
	Cap	tan δ	LC	ΔCap	tan δ	LC
実施例 1	1022	0.038	13.9	-5.2	0.044	48.0
実施例 2	1034	0.025	14.1	-6.3	0.027	52.1
実施例 3	1032	0.025	13.1	-5.3	0.027	61.0
実施例 4	1033	0.024	13.0	-6.7	0.028	58.2
実施例 5	1030	0.024	12.9	-5.8	0.029	52.1
実施例 6	1031	0.025	12.7	-6.6	0.027	49.6
実施例 7	1033	0.025	12.9	-5.3	0.028	46.4
実施例 8	1033	0.023	13.6	-6.1	0.026	49.6
実施例 9	1033	0.020	13.0	-6.1	0.028	51.8
従来例	1010	0.056	13.9	-5.1	0.089	220
比較例	1024	0.042	13.1	開弁		

【0028】（表1）～（表3）から明らかなように、
 溶媒中の含水率が35～100wt%である実施例1～
 9は、従来例に比べて、電解液の比抵抗は低く、初期の
 tan δも低い。また、高温試験後のtan δの変化も
 小さいものとなっている。さらに、高温放置試験後の漏
 れ電流も、従来例に比べ、著しく小さい。これらの実施
 例と比較して、比較例は、含水率が15wt%と低い値
 であるにもかかわらず、試験時間が数十時間で開弁にい
 たっており、本発明の著しい効果が見られる。

【0029】

*【発明の効果】本発明は、電解コンデンサ用電解液にお
 いて、水を主成分とする溶媒にキレート化剤を添加して
 いるので、水の含有率を溶媒中100wt%にまで高め
 ることができ、電解液の高電導度を得ることができる。
 さらには、コンデンサのフクレや開弁を防止し、高温放
 置後の漏れ電流の上昇及び、高温試験後のtan δの上
 昇を低減することができる。このように、本発明の電解
 液の、水を主体とする溶媒とキレート化剤の相乗作用に
 よって、従来にないインピーダンス特性及び高温寿命特
 性を有する電解コンデンサを実現することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 伊東 英彦
 東京都青梅市東青梅1丁目167番地の1
 日本ケミコン株式会社内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.